

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265511

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C08F 2/16
C08F 14/06

(21)Application number : 09-087632

(71)Applicant : SHINDAIIICHI ENBI KK

(22)Date of filing : 21.03.1997

(72)Inventor : SAKAMOTO MASAHICO
OZAKI TATSUYA
KONO ISAO

(54) PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a vinyl chloride polymer latex hardly producing aggregate, having good mechanical stability and reduced in residual monomer by carrying out agitation of a polymerizer suitable for each stage related to polymerization reaction.

SOLUTION: When vinyl chloride or vinyl chloride and an ethylenically unsaturated monomer (e.g. ethylene) copolymerizable with vinyl chloride are subjected to emulsion (co)polymerization or seeding emulsion (co)polymerization, net power required for agitation per unit inner volume is set to 0.1-0.3 kW/m³ in a first period at 0 to <60 wt.% rate of polymerization and set to 50-100% based on power in the first period in a second period at 60 to <75% rate of polymerization and decelerated to 20-50% based on power in the first period in third period at ≥75% rate of polymerization and set to 0.0001-0.0008 kW/m³ when unreacted monomer after finishing polymerization reaction is recovered or when the above monomer or monomers are subjected to fine suspension polymerization or seeding suspension polymerization, agitation is carried out by power suitable for each stage at rates of polymerization: 0-40%, 40-75%, 50-100% and in recovery of unreacted monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3595430

[Date of registration]

10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265511

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 2/16
14/06

識別記号

F I

C 0 8 F 2/16
14/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-87632

(22) 出願日 平成9年(1997)3月21日

(71) 出願人 597012286

新第一塩ビ株式会社
東京都港区西新橋1丁目5番13号

(72) 発明者 坂本 聖彦

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 尾崎 達也

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 河野 功

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 和田 靖郎

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合反応に関連する各段階に適した重合器の
攪拌を行って、凝集物の生成が少なく、機械的安定性の
良い、かつ、残存単量体の少いうレックスの得られる塩
化ビニル系重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 重合反応の方式と工程及び重合率を基準
にして重合機の攪拌強度を設定することを特徴とする塩
化ビニル系重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合反応が乳化重合又は播種乳化重合であり、単位内容積当りの正味攪拌所要動力を、重合率0から60重量%未満の期間は第1段目の攪拌として0.1~0.3kW/m³とし、重合率60重量%から75重量%未満の期間は、第2段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の50~100%とし、重合率75重量%以降の重合反応期間は第3段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の20~50%に減速させ、重合反応終了後の未反応単量体回収時は、第4段目の攪拌として0.0001~0.0008kW/m³とすることを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項2】 重合反応が微細懸濁重合又は播種微細懸濁重合であり、単位内容積当りの正味攪拌所要動力を、重合率0から40重量%未満の期間は第1段目の攪拌として0.08~0.2kW/m³とし、重合率40重量%から75重量%未満の期間は、第2段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の50~100%とし、重合率75重量%以降の重合反応期間は第3段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の15~50%に減速させ、重合反応終了後の未反応単量体回収時は、第4段目の攪拌として0.0001~0.0008kW/m³とすることを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化ビニル系重合体ラテックスの製造方法に関する。詳しくは、本発明は、重合反応中に攪拌条件を変更することにより凝集物が少なく、機械的安定性の良い、かつ、残存単量体の少ない塩化ビニル系重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系重合体のラテックスや、ペーストレジンを得る目的で、塩化ビニルの乳化重合が行われる。塩化ビニルの乳化重合は、水を分散媒、アニオン性又はノニオン性界面活性剤を乳化剤、水溶性の過酸化物を重合開始剤として用い、冷却ジャケット付き耐圧重合器中で比較的緩徐な攪拌を行いつつ、界面活性剤の作用によって塩化ビニル単量体を微細な液滴に乳化させ、単量体を包む界面活性剤ミセル層内で重合を進め、粒径0.05~0.5μm程度の微小球形樹脂をラテックスとして得るものである。乳化重合法よりも更に大きい粒径を有する粒子のラテックスを得るために、予備重合したラテックスを種子として用い、乳化剤量をポリマー粒子の全表面積をカバーするのに必要な理論量の20~60%に保ちつつ重合することにより、新たな微小粒子の生成を防ぎつつ種子粒子のみを太らせるための被覆重合を行う播種乳化重合が行われている。また、ラテックスやペーストレジンを得る別の方法としては、水を分散媒とし、単量体、界面活性剤、油溶性の重合開始剤等

の混合物を、ホモジナイザ等を用いて微細な液滴に分散させたのち重合する微細懸濁重合や、微細懸濁重合で得られた重合体の懸濁液を種子粒子として更に被覆重合を行う播種微細懸濁重合等も行われている。

【0003】これらの乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合または播種微細懸濁重合においては、重合反応に伴う反応熱の除去や反応の場合への単量体の供給を目的として攪拌機により攪拌が行われる。この攪拌は、弱すぎれば熱除去ができずに反応温度が上昇し、品質上及び安全上の問題をひき起こしたり、重合反応の場有効に単量体が供給されずに反応が遅延することになり、逆に、強すぎれば生成、成長しつつある重合体粒子を凝集させてスケールや粗粒を生じさせたり、ラテックスの機械的安定性を損い、時としてクリーム状の内容物は蓄熱し易いため、やはり品質上及び安全上の問題を惹起する。そのため、これまで中間のある一定の強さの攪拌条件を採用して重合反応が行われてきた。しかし、その一定の強さは現実には重合反応過程で最もラテックスの機械的安定性の弱い後半期におけるラテックスの安定性を損わない範囲で設定されるので、重合の初期段階で反応が単量体の拡散律速の状態であっても緩慢な反応を容認することになり、また、重合反応終了後の未反応単量体の回収に際しては、ラテックスの機械的安定性が重合反応の後半期より一層弱いため攪拌を止めて実施せざるを得ず、その結果未反応単量体はラテックスの内部から有効に回収することが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題に鑑み、重合反応に関連する各段階に適した重合器の攪拌を行って、凝集物の生成が少なく、機械的安定性の良い、かつ残存単量体の少ないラテックスの得られる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、攪拌の強さを工程及び重合率を基準として定め、乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合、播種微細懸濁重合のそれぞれにおいて、重合率の変化に応じた正味攪拌所要動力を設定することにより、重合反応が効率的で、機械的安定性が良く、かつ残留単量体の少ない重合体ラテックスを得ることができることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)重合反応が乳化重合又は播種乳化重合であり、単位内容積当りの正味攪拌所要動力を、重合率0から60重量%未満の期間は第1段目の攪拌として0.1~0.3kW/m³とし、重合率60重量%から75重量%未満の期間は、第2段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の50~100%とし、重合率75重量%以降の重合反応期間は第3段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の2

0～50%に減速させ、重合反応終了後の未反応単量体回収時は、第4段目の攪拌として0.0001～0.0008kW/m³とすることを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法、及び、(2)重合反応が微細懸濁重合又は播種微細懸濁重合であり、単位内容積当りの正味攪拌所要動力を、重合率0から40重量%未満の期間は第1段目の攪拌として0.08～0.2kW/m³とし、重合率40重量%から75重量%未満の期間は、第2段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の50～100%とし、重合率75重量%以降の重合反応期間は第3段目の攪拌として、第1段目の攪拌の動力の15～50%に減速させ、重合反応終了後の未反応単量体回収時は、第4段目の攪拌として0.0001～0.0008kW/m³とすることを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法、を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明方法は、塩化ビニル又は塩化ビニル及びこれと共重合し得るエチレン系不飽和単量体の乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合及び播種微細懸濁重合に適用することができる。本発明方法を塩化ビニル及びこれと共重合し得るエチレン系不飽和単量体の共重合に適用する場合には、単量体混合物中の塩化ビニルの量が50重量%以上であることが好ましく、75重量%以上であることがより好ましい。本発明方法において、塩化ビニルと共重合し得るエチレン系不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル等の不飽和モノカルボン酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル；マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸；これらのエステル及びこれらの無水物；N-置換マレイミド類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；更に塩化ビニリデン等のビニリデン化合物等を挙げることができる。

【0007】本発明方法においては、重合反応中は重合率に応じて、また重合反応終了後に攪拌の強さをそれぞれの段階に適した条件に設定する。本発明方法において、重合反応中の重合率を測定する方法には特に制限はなく、光散乱法による重合体粒子の粒子径、重合体粒子

の濃度等から重合率を求めることができ、あるいは、重合器のジャケットの冷却水の水温、流量及び重合温度変化から重合器内の重合反応による発熱量を積算し、重合率を求めることもできる。これらの方法の中で、ジャケットの冷却水の水温、流量及び重合温度変化から重合率を求める方法は、時間的な遅れがなく重合器内の重合率を求め、かつそのデータを攪拌機の電動機に伝達して、正味攪拌動力を直接製造することができるので、特に好適に使用することができる。本発明方法に使用する重合器の形状には特に制限はなく、例えば、外部ジャケット又は内部ジャケットを有する重合器を用いることができる。また、還流凝縮器を設置することも可能である。これらの中で、内部ジャケットを有する重合器は、伝熱損失が小さく、重合器内の発熱量を正確に測定し、重合率を正確に求めることができるので、特に好適に使用することができる。重合器内の攪拌方法には特に制限はなく、例えば、ファウドラ-翼、多段ファウドラ-翼、バドル翼、多段バドル翼、ブルーマージン翼、アンカー翼、ループ翼、マックスブレンド翼、フルーゾーン翼等を使用することができる。また、バッフルも特に制限はなく、パイプバッフル、フィンガーバッフル、D型バッフル等を使用することができる。

【0008】本発明では、重合反応が乳化重合又は播種乳化重合である場合は、単位内容積当りの正味攪拌所要動力を重合率0から60重量%未満の期間は第1段目の攪拌として0.1～0.3kW/m³とし、重合率60重量%から75重量%未満の期間は第2段目の攪拌として第1段目の攪拌の動力の50～100%とし、重合率75重量%以降の重合反応期間は第3段目の攪拌として第1段目の攪拌の動力の20～50%とし、重合反応終了後の未反応単量体回収時は、第4段目の攪拌として0.0001～0.0008kW/m³とする。乳化重合においては、重合器に純水、乳化剤、水溶性重合開始剤を仕込み、重合器内の脱気あるいは必要に応じて窒素等の不活性気体による置換を行い、塩化ビニル又は塩化ビニル及びこれと共重合し得る単量体の混合物を仕込み、単位内容積当りの正味攪拌動力が、即ち総攪拌動力から変速機または減速機及び攪拌機自体の回転駆動の負荷を除いた攪拌動力を内容積で除した値が0.1～0.3kW/m³となるよう第1段目の攪拌の動力を設定して攪拌しつつ重合器内の温度を上昇して重合反応を開始する。重合温度は30～80℃が好ましい。単位内容積当りの正味攪拌所要動力は数1式により算出される。

【0009】

【数1】

$$P_v = \frac{P}{V} = \frac{NP \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5}{g_c \cdot V}$$

【0010】ここに、 P_v ：単位内容積当りの攪拌所要動力（kW/m³）

P ：攪拌動力（kW）

V ：液容量（m³）

NP ：動力数、攪拌翼固定値であり、経験値を採用する。

例、ファウドラ翼・アンカー翼：1.5、
マックスブレンド翼・フルゾーン翼：2.5、
ループ翼・アンカー翼：1.0

ρ ：液密度（kg/m³）

n ：回転数（1/sec）

d ：攪拌翼径（m）

g_c ：動力換算係数〔（kg・m）/（kg・sec²）〕

また単位内容積当りの正味攪拌所要動力の別の求め方として、重合器の攪拌機の電動機の電流計による方法がある。予め重合器が空の段階で攪拌機を回し、変速機または減速機及び攪拌機自体の回転駆動の負荷を電流計で知り、これを重合反応時の電流計の読みから差引いた値に実効電圧を乗じ、液容量で除すことにより求められる。乳化重合に用いられる乳化剤としては例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩；ラウリン酸ナトリウム、半硬化牛脂脂肪酸カリウム等の脂肪酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩等のエトキシサルフェート塩；アルカンスルホン酸塩；アルキルエーテル燐酸エステルナトリウム塩；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル等のノニオン性界面活性剤等を挙げることができる。乳化剤は初期添加のみの方法と、粒径の肥大化のために重合の進行に合わせて追加添加をも行う方法とがあるが、使用量は単量体100重量部に対し、0.1～5重量部が好ましく、0.1～3重量部が更に好ましい。水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の水溶性過酸化物、これらの開始剤又はクメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシドに、酸性亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸等の還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤、2,2'-アゾビス

（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩等の水溶性アゾ化合物等を挙げることができる。

【0011】播種乳化重合においては、重合器に純水、
10 種子重合体、水溶性重合開始剤等を仕込み、重合器内の脱気あるいは必要に応じて窒素等の不活性気体による置換を行い、塩化ビニル又は塩化ビニル及びこれと共重合し得る単量体の混合物を仕込み、緩やかに攪拌しながら重合器内の温度を上げて重合を開始する。重合温度は、30～80℃であることが好ましい。重合が開始されてから反応の進行に合わせて肥大化する粒子の表面を覆う以上にならない程度の量の乳化剤を水溶液にて添加することにより、重合体粒子の安定化を図る。水溶性重合開始剤と乳化剤は前記の乳化重合で用いられるものと同様のものが挙げられる。本発明においては、乳化重合又は播種乳化重合を開始した後、重合率が0から60重量%未満の期間は攪拌を第1段目の攪拌の動力0.1～0.3kW/m³、好ましくは0.15～0.25kW/m³として反応を行う。攪拌強度が0.1kW/m³未満であると、単量体の拡散が律速となって重合反応が遅延したり、伝熱速度が小さくて除熱できずに内温上昇を起こしたりする。また、攪拌動力が0.3kW/m³より大きいと、生成成長しつつある重合体粒子の凝集を惹起してコアギュラムやスケールを発生させたり、ラテックスの機械的安定性を低下させたりする。重合率が60重量%から75重量%未満までの期間は第2段目の攪拌を、第1段目の攪拌の動力の50～100%、好ましくは60～100%の範囲として重合反応を続ける。攪拌動力が第1段目の攪拌の動力の50%より小さいと、単量体の拡散が律速となって重合反応が遅延したり、伝熱速度が小さくて除熱できずに内温上昇を起こしたりする。逆に100%を越えると、生成成長しつつある重合体粒子の凝集を惹起してコアギュラムやスケールを発生させたり、ラテックスの機械的安定性を低下させたりする。
40

【0012】重合率が75重量%以降の重合反応の期間は、第3段目の攪拌を、第1段目の攪拌の20～50%、好ましくは20～30%の範囲として重合反応を行う。攪拌動力が第1段目の攪拌の動力の20%より小さいと、単量体の拡散が律速となって重合反応が遅延したり、伝熱速度が小さくて除熱できずに内温上昇を起こしたりする。一方、50%より大きいと、生成成長しつつある重合体粒子の凝集を惹起してコアギュラムやスケールを発生させたり、ラテックスの機械的安定性を低下させたりする。重合率が約85重量%以上になると、反応

速度が遅くなるので主に生産性の観点から通常重合率85～95重量%において重合反応を終了する。重合反応を停止するには、要すればヒドロキノン等の重合停止剤を添加して、重合器内温度を30可ら0℃に制御しつつ未反応単量体を回収する。未反応単量体回収するには、重合器の気相部の配管のバルブを開いて単量体ガスをコンプレッサーにつながる回収系に導くが、その際重合器内の生成ラテックスは機械的安定性が低い状態にあるので第4段目の攪拌として、単位容積当りの正味攪拌所要動力を0.0001～0.0008kW/m³、好ましくは0.0001～0.0005kW/m³に低下する。攪拌が0.0001kW/m³未満であると液内部からの未反応単量体の回収が不十分になり、攪拌が0.0008kW/m³を越えると重合体粒子が凝集し、スケールやコアギュラムが生成する。未反応単量体の回収時の攪拌を、本発明の目的を逸脱しない限り、上記の攪拌所用動力の範囲内で運転しつつ短時間停止する、オン・オフ運転してもよい。本発明において重合反応が微細懸濁重合又は播種微細懸濁重合である場合は、単位容積当りの正味攪拌所要動力を重合率0から40重量%未満の期間は攪拌を第1段目の攪拌として0.08～0.2kW/m³とし、重合率40重量%から75重量%未満の期間は第2段目の攪拌として第1段目の攪拌の動力の50～100%とし、重合率75重量%以降の重合反応期間は第3段目の攪拌として第1段目の攪拌の動力の15～50%とし、重合反応終了後の未反応単量体回収時は、第4段目の攪拌として0.0001～0.0008kW/m³とする。

【0013】微細懸濁重合においては、先ず水性媒体中に、塩化ビニル又は塩化ビニル及びこれと共重合し得るエチレン系不飽和単量体の混合物、油性重合開始剤、乳化剤、必要に応じて高級脂肪酸等の重合助剤、その他の添加剤を加えてブレミックスし、ホモジナイザにより均質化処理して油滴の粒径調節を行う。ホモジナイザとしては、例えば、コロイドミル、振動攪拌機、二段式高圧ポンプ等を用いることができる。均質化処理した液を重合器に送り、緩やかに攪拌しながら重合器内の温度を上げて重合反応を開始し、以後所定の転化率に達するまで重合を行う。重合温度は、30～80℃であることが好ましい。油性重合開始剤としては、例えば、アセチルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド；ベンゾイルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、p-シメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；t-ブチルパーオキシビバレート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジエチルヘキシルパーオキシジカーボ

ネート等のパーオキシジカーボネート；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド等のスルホニルパーオキシド等の有機過酸化化合物；これらの有機過酸化化合物とロシガリット等の還元剤を組み合わせた酸化還元型重合開始剤；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等を挙げることができる。乳化剤としては、前記の乳化重合に用いられる乳化剤と同様のものが例示される。

【0014】播種微細懸濁重合においては、重合器に純水、粒子中に重合開始剤が残存する種子重合体等を仕込み、重合器内の脱気あるいは必要に応じて窒素等の不活性気体による置換を行い、乳化剤及び塩化ビニル又は塩化ビニル及びこれと共重合し得る単量体の混合物を仕込み、緩やかに攪拌しながら重合器内の温度を上げて重合を開始する。重合温度は、30～80℃であることが好ましい。乳化剤としては、前記の乳化重合に用いられる乳化剤と同様のものが例示される。播種微細懸濁重合の場合は、重合開始剤を新たに添加する必要はない。本発明において、微細懸濁重合又は播種微細懸濁重合の場合は、重合率が0から40重量%未満の期間は攪拌を第1段目の攪拌の動力として、数1式や空駆動の負荷を差引いた攪拌器の電流計の読みから求められる単位容積当りの正味攪拌動力が0.08～0.2kW/m³、好ましくは0.1～0.18kW/m³にて反応を行う。攪拌動力が0.08kW/m³未満であると、伝熱速度が小さくて除熱できずに内温上昇を起こしたりする。また、攪拌動力が0.2kW/m³より大きいと、生成成長しつつある重合体粒子の凝集を惹起してコアギュラムやスケールを発生させたり、ラテックスの機械的安定性を低下させたりする。重合率が40重量%から75重量%未満までの期間は第2段目の攪拌を、第1段目の攪拌の動力の50～100%、好ましくは60～100%の範囲として重合反応を続ける。攪拌動力が第1段目の攪拌の動力の60%より小さいと、伝熱速度が小さくて除熱できずに内温上昇を起こしたりする。逆に100%を越えると、生成成長しつつある重合体粒子の凝集を惹起してコアギュラムやスケールを発生させたり、ラテックスの機械的安定性を低下させたりする。重合率が75重量%以降の重合反応の期間は、第3段目の攪拌を、第1段目の攪拌の15～50%、好ましくは20～30%の範囲として重合反応を行う。攪拌動力が第1段目の攪拌の動力の15%より小さいと、伝熱速度が小さくて除熱できずに内温上昇を起こしたりする。一方、50%より大きいと、生成成長しつつある重合体粒子の凝集を惹起してコアギュラムやスケールを発生させたり、ラテックスの機械的安定性を低下させたりする。

【0015】播種乳化重合、微細懸濁重合又は播種微細

懸濁重合においても、通常、重合率85~95重量%において重合反応を終了する。重合反応終了後未反応単量体を回収する際、重合器内の生成ラテックスは機械的安定性が低いので、第4段目の攪拌として、単位容積当りの正味攪拌所要動力を0.0001~0.0008kW/m³、好ましくは0.0002~0.0005kW/m³に設定する。攪拌が0.0001kW/m³未満であると液内部からの未反応単量体の回収が不十分になり、攪拌動力が0.0008kW/m³を越えると重合体粒子が凝集し、スケールやコアギュラムが生成する。未反応単量体の回収時の攪拌を、本発明の目的を逸脱しない限り、上記の攪拌所用動力の範囲内で運転しつつ短時間停止する、オン・オフ運転してもよい。本発明方法によれば、重合率に従って、また、重合反応後の単量体回収操作に際して攪拌動力を製造するので、各段階に適した攪拌を採用することにより、重合反応が効率的で、重合体凝集物の生成が少なく、また、得られるラテックスは機械的安定性が良く、かつ、残留単量体が少ないものとなる。

【0016】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、塩化ビニル系重合体ラテックスの評価は下記の方法により行った。

(1) 凝集物量

得られたラテックスを、60メッシュの金網でろ過し、金網上の凝集物を取得し、また、重合器内壁の付着物をかき取り、合わせて乾燥後の重量を測定し、仕込み単量体に対する凝集物の重量%で表した。

(2) 中心粒子径

レーザー散乱粒径分布測定装置〔マルバーン社製、マスターサイザーMS-20〕を用いて測定した。

(3) 機械的安定性

攪拌翼の長さ85mmの攪拌機を備えた容量5リットル、内径158mmのフラスコにラテックス5リットルを入れ、70℃で、275rpmで攪拌し、攪拌開始から粒子が凝集しはじめるまでの時間を測定し、累積動力を計算した。

(4) 残留単量体

未反応単量体回収工程終了後の固形分濃度既知のラテックスを試料とし、100℃に加熱して気化したガス中の塩化ビニル単量体量をガスクロマトグラフィーで測定し、重合体に対する重量割合で表示する。

装置：(株)島津製作所製、GC-17A、FID付
カラム：DB-WAX、0.53mm×30m、膜厚み1μm

温度：カラム60℃、検出150℃

キャリアー：窒素、30ml/min

【0017】実施例1

翼径260mm、翼幅75mmのファウドラー攪拌翼を装着した槽径500mm、槽長470mm、内容積100リットルのグラスライニング重合器に、脱イオン水31.5kg、乳化重合で作成した中心粒子径0.55μmの種子重合体を35重量%含有する水性分散液8.9kgおよび過硫酸カリウム36gを仕込み、槽内脱気後塩化ビニル単量体36gを仕込み、攪拌しつつ55℃に昇温し重合を開始した。重合体粒子を安定に成長させるため、乳化剤を次の要領で連続的に添加した。重合開始後乳化剤を添加せずに反応を進め、重合率15%から50%の期間は重合率1%増加毎にラウリル硫酸ナトリウム15重量%水溶液を11.0mlの割合で添加し、重合率50%から75%の期間は重合率1%増加毎にラウリル硫酸ナトリウム15重量%水溶液を46.0mlの割合で添加し、その後は重合率1%増加毎にラウリル硫酸ナトリウム15重量%水溶液を72.0mlの割合で重合終了まで添加した。攪拌条件は重合開始時は110rpmとし、そのまま継続して重合率75%で重合器内の圧力が0.5kg/cm²低下したところで65rpmに減速させた。その後、重合器内の圧力が1.5kg/cm²Gに低下した重合率88%の時点で未反応モノマー回収工程に入り、攪拌条件を15rpmとして未反応単量体の回収を行った。回収時の温度は65~75℃に設定した。その後、内容物を取り出した。評価結果を表1に示す。

【0018】実施例2

翼径260mm、翼幅75mmのファウドラー攪拌翼の代わりに翼径260mmのマックスブレンド翼を用いて、攪拌機回転条件を下記のようにしたほかは実施例1と同様に行った。攪拌機回転条件は、重合開始時は95rpmとし、そのまま継続して、重合率75%で重合器内の圧力が0.5kg/cm²低下したところで57rpmに減速させ、その後重合器内の圧力が1.5kg/cm²Gに低下した重合率88%の時点で攪拌条件を10rpmに下げて未反応モノマー回収工程に入った。評価結果を表1に示す。

実施例3

翼径260mm、翼幅75mmのファウドラー攪拌翼の代わりに翼径260mmの一般的なループ翼を用いて、攪拌機回転条件を下記のようにしたほかは実施例1と同様に行った。攪拌機回転条件は、重合開始時は130rpmとし、そのまま継続して、重合率75%で重合器内の圧力が0.5kg/cm²低下したところで80rpmに減速させ、その後重合器内の圧力が1.5kg/cm²Gに低下した重合率88%の時点で攪拌条件を15rpmに下げて未反応単量体回収を行った。評価結果を表1に示す。

【0019】比較例1

重合率75重量%になっても攪拌減速させず、未反応単量体回収時攪拌を行わなかったほかは実施例1と同様に

行った。評価結果を表1に示す。

比較例2

重合率75重量%時に単位内容積当りの正味攪拌所要動力を重合開始時の63%まで低下させ、また、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかったほかは実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示す。

比較例3

重合率75重量%時に単位内容積当りの正味攪拌所要動力を重合開始時の21%まで低下させ、また、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかったほかは実施例1と同様

比較例4

* 比較例5

重合率75重量%時に単位内容積当りの正味攪拌所要動力を重合開始時の13%まで低下させ、また、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかったほかは実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示す。

比較例5

重合率75重量%時に単位内容積当りの正味攪拌所要動力を重合開始時の21%まで低下させ、また、未反応単量体回収時の単位内容積当りの正味攪拌所要動力を0.033kW/m³としたほかは実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示す。

[0020]

[表1]

		攪拌条件	実施例			比較例				
			1	2	3	1	2	3	4	5
工 程	重合率0~40重量% 第1段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力 (kW/m ³)	110 0.18	95 0.17	130 0.18	110 0.18	110 0.18	110 0.16	110 0.16	110 0.16
	重合率40~75重量% 第2段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力 (kW/m ³)	110 0.18	95 0.17	130 0.18	110 0.16	110 0.16	110 0.16	110 0.18	110 0.16
	重合率75重量%以降 第3段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力 (kW/m ³)	65 0.032	57 0.04	80 0.04	110 0.18	95 0.1	65 0.033	55 0.02	65 0.033
	未反応単量体回収 第4段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力 (kW/m ³)	15 0.0004	10 0.0002	15 0.0003	停止	停止	停止	停止	65 0.033
重合時間		(時間)	10	10	10	10	10	10	12 重合遅延	10
評 価	残存単量体	(ppm)	1500	1500	1500	3500	3500	3500	3500	1500
	凝集物量	(%)	0.2	0.2	0.2	2	1.5	0.2	0.2	1.0
	ラテックス機械的安定性	(kW/m ³)	10	10	10	1	3	10	10	7
	中心粒子径	(μm)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0021] 本発明の要件を具備した乳化重合方法を行った実施例1~3はいずれも凝集物量が少なく、機械的安定性の良い、かつ、残存単量体の少い塩化ビニル重合体ラテックスを与えた。しかし、重合反応開始時の正味攪拌所要動力を反応終了まで継続し、かつ、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかった比較例1は、凝集物生成が多く、ラテックスの機械的安定性が悪く、また、未反応単量体残存量が多い結果を与えた。重合率75重量%時の攪拌を減少させたものの本発明の規定より大きく、また、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかった比較例2においても、凝集物の生成が多く、ラテックスの機械的安定性が悪く、また、未反応単量体残存量が多かった。重合反応全体における攪拌条件は本発明の規定を満していても、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかった比較例3では、凝集物量が少なく、ラテックスの機械的安定性は良いものの、未反応単量体残存量が多かった。重合率75重量%時に攪拌を本発明の規定を下まわるまで小さく減少させ、かつ、未反応単量体回収時に攪拌を

行わなかった比較例4は、凝集物量は少なく、ラテックスの機械的安定性は高いが、重合反応が遅延し、また、未反応単量体残存量が多い結果となった。重合反応全体における攪拌条件は本発明の規定を満していても、未反応単量体回収時の攪拌が本発明の規定範囲まで弱めなかった比較例5では、凝集物量が多く、ラテックスの機械的安定性が低かった。

[0022] 実施例4

塩化ビニル100重量部に対してドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5重量部、ステアリルアルコール0.67重量部、ラウロイルパーオキサイド0.5重量部を用いて反応温度48℃で微細懸濁重合を行って得た中心粒子径0.55μmの重合体粒子を固形分濃度27重量%含有するラテックス10Kgを、翼径260mm、翼幅75mmのファウドラ攪拌翼を備えた槽径500mm、槽長470mm、内容積100リットルのガラスライニング重合器に入れ、更に脱イオン水30kgおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム200g

を添加し、真空脱気後塩化ビニル36kgを仕込んで攪拌翼を100rpmで回転しつつ内容物を62℃に昇温して重合を開始した。重合器内の圧力が0.5kg/cm²低下する重合率75重量%の時点で攪拌翼の回転数を55rpmに下げて重合を続け、重合器内の圧力が1.5kg/cm²Gに低下した重合率88%の時点で重合反応を終了し、攪拌翼の回転数を15rpmに下げて内容物温度を65～75℃に上げて未反応単量体を回収した。その後内容物を取出した。評価結果を表2に記す。

【0023】実施例5

攪拌翼を翼径260mm、翼幅75mmのファウドラー攪拌翼の代わりに翼径260mmのマックスブレンド翼を用い、攪拌機回転条件を下記のようにしたほかは実施例4と同様に行った。攪拌機回転条件は、重合開始時は80rpmとし、そのまま継続して、重合率75%の時点で45rpmに減速させ、重合率88%の時点で重合を終了させ攪拌条件を10rpmに下げて未反応モノマー回収工程に入った。評価結果を表2に記す。

実施例6

攪拌翼を翼径260mm、翼幅75mmのファウドラー攪拌翼の代わりに翼径260mmのループ翼を用い、攪拌機回転条件を下記のようにしたほかは実施例4と同様に行った。攪拌機回転条件は、重合開始時は110rpmとし、そのまま継続して、重合率75%の時点で60rpmに減速させ、重合率88%の時点で重合を終了させ攪拌条件を15rpmに下げて未反応モノマー回収工程に入った。評価結果を表2に記す。

*【0024】比較例6

重合率75重量%になっても攪拌を減速せず、未反応単量体回収時攪拌を行なわなかったほかは実施例4と同様に行った。評価結果を表2に示す。

比較例7

重合率75重量%時に単位内容積当りの正味攪拌所要動力を前段重合開始時の55%に下げ、未反応単量体回収時に攪拌を行なわなかったほかは実施例4と同様に行った。評価結果を表2に示す。

10 比較例8

重合率75重量%時の単位内容積当りの正味攪拌所要動力を前段重合開始時の17%に下げ、未反応単量体回収時に攪拌を行なわなかったほかは実施例4と同様に行った。評価結果を表2に記す。

比較例9

重合率75重量%時に単位内容積当りの正味攪拌所要動力を前段重合開始時の19%に下げ、未反応単量体回収時に攪拌を行なわなかったほかは実施例4と同様に行った。評価結果を表2に記す。

20 比較例10

重合率75重量%時に単位内容積当りの正味攪拌所要動力を前段重合開始時の17%とし、未反応単量体回収時の単位内容積当りの正味攪拌所要動力を0.02kW/m³としたほかは実施例4と同様に行った。評価結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

	攪拌条件	実施例			比較例				
		4	5	6	6	7	8	9	10
工 程	前段重合開始時 第1段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力kW・h/m ³	100 0.12	80 0.1	110 0.11	100 0.12	100 0.12	100 0.12	100 0.14
	重合率40～75重量% 第2段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力kW・h/m ³	100 0.12	80 0.1	110 0.11	100 0.12	100 0.12	100 0.12	100 0.14
	重合率75重量%以降 第3段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力kW・h/m ³	55 0.02	45 0.018	60 0.017	100 0.12	80 0.066	55 0.02	45 0.011
	未反応単量体回収 第4段目の攪拌	攪拌速度 (rpm) 正味攪拌所要動力kW・h/m ³	15 0.0004	10 0.0002	15 0.0003	停止	停止	停止	55 0.02
重合時間		(時間)	11	11	11	11	11	10 末期内 温上昇	11
評 価	残存単量体	(ppm)	1700	1700	1700	3500	3500	3500	1700
	凝集体量	(%)	0.15	0.15	0.15	1.5	1.5	0.15	0.15
	攪拌機の機械的安定性	(kW/m ³)	10	10	10	2	5	10	10
	粒子径 (中心粒子径)	(μm)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

【0026】本発明の要件を具備した播種微細懸濁重合 50 法を採った実施例4～6はいずれも凝集物量が少なく、

機械的安定性の良い、かつ残存単量体の少い塩化ビニル重合体ラテックスを与えた。しかし、重合反応開始時の正味攪拌所要動力を重合終了まで継続し、かつ、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかった比較例6及び、重合率75重量%時に攪拌を減少させたものの本発明の規定より大きく、また、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかった比較例7は、凝集物の生成が多く、ラテックスの機械的安定性が弱く、また未反応単量体残存量が多い結果を与えた。重合反応全体における攪拌条件は本発明の規定を満たしている、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかった比較例8では凝集物量が少なく、ラテックスの機械的安定性は良いものの、未反応単量体残存量が多かった。重合率75重量%時に攪拌を本発明の規定を下ま

わるまで小さく減少させ、かつ、未反応単量体回収時に攪拌を行わなかった比較例4は、凝集物量は少なく、ラテックスの機械的安定性は高いが、重合反応末期に除熱困難となり内温上昇を起こした。また、未反応単量体残存量が多い結果となった。重合反応全体における攪拌条件は本発明の規定を満たしている、未反応単量体回収時の攪拌が本発明の規定範囲まで弱めなかった比較例10では、凝集物量が多く、ラテックスの機械的安定性が低かった。

10 【0027】

【発明の効果】本発明方法により、凝集物の生成が少なく、機械的安定性の良い、かつ、残存単量体の少ない塩化ビニル系重合体ラテックスが得られる。